

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Aug 7

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2001年12月 6日

出願番号

Application Number: 特願2001-372955

[ST.10/C]:

[JP2001-372955]

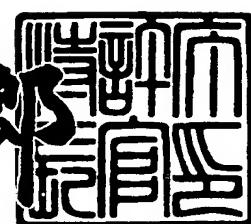
出願人

Applicant(s): 三菱化学株式会社

2002年10月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3082762

【書類名】 特許願
【整理番号】 J07936
【提出日】 平成13年12月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 57/05
【発明の名称】 酸化反応器及び(メタ)アクリル酸類の製造方法
【請求項の数】 5
【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
【氏名】 矢田 修平
【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
【氏名】 保坂 浩親
【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
【氏名】 小川 寧之
【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
【氏名】 鈴木 芳郎
【特許出願人】
【識別番号】 000005968
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100086911
【弁理士】
【氏名又は名称】 重野 剛
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 004787
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化反応器及び（メタ）アクリル酸類の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応器本体と、該反応器本体から突設されたマンホールノズルとを有する酸化反応器において、

該マンホールノズル内と該反応器本体内とを区画する仕切板を設けたことを特徴とする酸化反応器。

【請求項2】 請求項1において、該仕切板で区画されたマンホールノズル内に不活性ガスを供給する手段を備えたことを特徴とする酸化反応器。

【請求項3】 請求項1において、該仕切板で区切られたマンホールノズルの加温手段及び／又は保温手段を有することを特徴とする酸化反応器。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかにおいて、該反応器本体内に酸化触媒が存在することを特徴とする酸化反応器。

【請求項5】 プロピレン又はイソブチレンを酸化反応器内において接触気相酸化反応させて（メタ）アクリレイン又は（メタ）アクリル酸を製造する（メタ）アクリル酸類の製造方法において、

該酸化反応器が請求項1ないし4のいずれか1項に記載の酸化反応器であることを特徴とする（メタ）アクリル酸類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化反応器と、この酸化反応器を用いた（メタ）アクリル酸類の製造方法に関する。なお、本発明において、（メタ）アクリル酸類とは（メタ）アクリレイン又は（メタ）アクリル酸であり、（メタ）アクリレインとはアクリレイン又はメタアクリレインであり、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸又はメタクリル酸である。

【0002】

【従来の技術】

周知の通り、アクリル酸を生成させる反応として、プロピレンの気相酸化法が

ある。このプロピレンを酸化してアクリル酸を得る方法には、アクロレインまでの酸化と次の段階のアクリル酸までの酸化の条件が異なるため、それぞれを別の触媒又は別の反応器で行う二段酸化プロセスと、一つの反応器に複数種類の触媒を充填して单一の反応器で酸化反応を行うプロセスとがある。

【0003】

図1は二段酸化によりアクリル酸を生成させる工程図の一例であり、プロピレン、水蒸気及び空気がモリブデン系触媒等が充填された第一反応器及び第二反応器を経て二段酸化されてアクリル酸含有ガスとなる。このアクリル酸含有ガスを凝縮塔（クエンチ塔）にて水と接触させてアクリル酸水溶液とし、これに適当な抽出溶剤を加えて抽出塔にて抽出し、溶剤分離塔にて該抽出溶剤を分離する。次いで、酢酸分離塔にて酢酸を分離して粗アクリル酸とし、この粗アクリル酸から精留塔にて副生物を分離することによりアクリル酸精製物が得られる。

【0004】

なお、近年では、上記のアクリル酸水溶液からのアクリル酸の回収を、抽出溶剤を用いて行う溶剤抽出法の代りに、水と共に沸溶剤を用いて蒸留し、共沸分離塔の塔頂からは水と共に沸溶剤との共沸混合物を留出させ、塔底からアクリル酸を回収する共沸分離法も行われている。

【0005】

メタクリル酸を気相酸化法により製造する場合には、イソブチレンを気相酸化させる。二段酸化法の場合であれば、イソブチレンはメタアクロレインを経由してメタクリル酸まで酸化される。

【0006】

このプロピレン又はイソブチレンの気相酸化反応は、酸化触媒が充填された酸化反応器内で行われる。この酸化反応器は、容器形状の反応器本体と、該反応器本体から突設されたマンホールノズルとを有する。マンホールノズルは、通常時はリッドによってその先端部が閉鎖されており、反応器内の点検や触媒の交換等に該リッドが開放される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

マンホールノズルは、反応器本体から突設されているため、マンホールノズル内部は反応器本体内から見ると反応器本体内面から部分的に凹陥した凹所となっている。このような凹所では反応ガスが滞留し易い。そのため、(メタ)アクリル酸のように酸化され易い物質のガスが該マンホールノズル内部に滞留して自動酸化を引き起こし、酸化反応が不安定になり易い。

【0008】

また、該マンホールノズルが反応器本体から突設されているため外気等により冷却されやすく、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸のような易重合性物質が液化、滞留して重合物を形成し、マンホールノズルを閉塞させてしまい、運転停止時等におけるマンホールの開放を極めて困難にすることもある。

【0009】

本発明は、上記従来の問題点を解決し、反応器本体内面から凹陥する凹所を解消し、反応器本体内での酸化反応が安定して進行する酸化反応器と、この酸化反応器を用いた(メタ)アクリル酸類の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の酸化反応器は、反応器本体と、該反応器本体から突設されたマンホールノズルとを有する酸化反応器において、該マンホールノズル内と該反応器本体内とを区画する仕切板を設けたことを特徴とするものである。

【0011】

かかる本発明の酸化反応器にあっては、仕切板によりマンホールノズル内が反応器本体内と区画されているため、反応器本体内からみて凹陥する凹所が無い。そのため、反応ガスの滞留が防止され、(メタ)アクリル酸の自動酸化や、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の重合物生成も防止される。

【0012】

この酸化反応器にあっては、マンホールノズル内に不活性ガスを供給してマンホールノズル内を不活性ガスでバージしてもよい。

【0013】

本発明の(メタ)アクリル酸類の製造方法は、かかる本発明の酸化反応器を用

い、プロピレン又はイソブチレンから（メタ）アクロレイン又は（メタ）アクリル酸を製造することを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態の一例を、図を用いて説明する。図2は本発明の実施の形態に係る酸化反応器を用いたアクリル酸製造工程図、図3は酸化反応器のマンホールノズル部分の断面図である。なお、本発明はその要旨を越えない限りこれらの具体例に限定されるものではない。

【0015】

図2の通り、第1反応器10に対し空気がプロワ1、ライン2を介して供給され、燃焼廃ガスがライン13を介して供給され、プロピレンがライン3を介して供給される。

【0016】

第1反応器10内にはモリブデン系等の酸化触媒が充填されており、酸化反応によりアクロレインが生成する。第1反応器10から流出したライン6内のアクロレイン含有ガスに対しライン5からスチーム及び空気が添加され、第2反応器20内に導入される。第2反応器20内にもモリブデン系等の酸化触媒が充填されており、アクロレインが酸化されてアクリル酸となる。アクリル酸ガスは、ライン7からクエンチ塔（捕集塔）30に導入され、水と接触してアクリル酸水溶液となる。クエンチ塔30の塔頂からライン11を介して取り出される未反応プロピレン等を含んだガス成分は、ライン14から空気が添加され、廃ガス燃焼装置40にて燃焼し、燃焼ガスはプロワ12及びライン13を介して第1反応器10に導入される。この廃ガス燃焼装置40としては、燃焼用オイルを用いた焼却方式のものや、貴金属触媒を用いた接触酸化燃焼方式のものなど各種のものを用いることができる。

【0017】

各反応器10、20には、内部点検や触媒の交換のためにマンホールノズル50が設けられている。

【0018】

図3 (a) の通り、マンホールノズル50は略円筒状であり、反応器10, 20の反応器本体10A又は20Aの外方に突設されている。突出方向の先端にはフランジが設けられ、リッド55がボルト等により取り付けられている。

【0019】

マンホールノズル50の反応器本体側の端部の内面にはストップ51が突設されており、仕切板52が該ストップ51に当接して配置されている。

【0020】

この実施の形態では、仕切板52から後方（外方）にロッド53が突設され、このロッド53の先端に固着された受承板54が前記リッド55に当接し、これによって仕切板52がストップ51に当接した状態で固定されている。

【0021】

仕切板52は、図3 (b) の通り、1対の円形のプレート52a、52b間にシール用のシールパッキン52cを挟持した構成を有している。このシートパッキン52cはプレート52a、52bの周縁からはみ出しており、マンホールノズル50の内周面に気密に接している。

【0022】

この仕切板52によって、マンホールノズル50内が反応器本体10A又は20A内と隔離されている。

【0023】

この実施の形態では、マンホールノズル50内を不活性ガスでバージするために、マンホールノズル50に不活性ガスの流入ポート56と流出ポート57とが設けられている。この不活性ガスバージにより、仕切板52の周縁から漏出してきた反応ガスがマンホールノズル50外に排出される。また、不活性ガスの圧力を反応器内圧よりも高く設定すると、仕切板52の周縁部からの反応ガスの流入を防止できるので好ましい。この不活性ガスとしては窒素ガス、炭酸ガス等が好適であるが、廃ガス燃焼装置40の燃焼廃ガスを用いてもよい。廃ガス燃焼装置40の燃焼廃ガスを用いる場合、廃ガス燃焼装置40としては貴金属触媒を用いた接触酸化燃焼方式のものが好ましい。この接触酸化燃焼方式の廃ガス燃焼装置からは酸素濃度が安定した燃焼廃ガスが得られ、マンホールノズル50内の雰囲

気を確実に爆発限界外組成にすることができる。

【0024】

このように構成された酸化反応器10, 20にあっては、マンホールノズル50内が仕切板52によって閉鎖されているため、酸化反応器本体10A, 20Aの内面から凹陥する深い凹所が存在しない。そのため、反応ガスが局所的に滞留することがなく、アクリレインの自動酸化も防止される。

【0025】

特に、この実施の形態では、マンホールノズル50内を不活性ガスでバージするため、マンホールノズル50内での反応ガスの蓄積も防止される。

【0026】

なお、マンホールノズル50でのガスの凝縮を防止するために、マンホールノズルを例えば200°C程度のスチーム等を用いて加温する加温手段及び／又は保温手段を設けてもよい。

【0027】

図2のプロセスは、第1段反応器にプロピレンと空気、スチームを混合して供給し、主としてアクリレインとアクリル酸に酸化させ、次いで第2段反応器でアクリル酸を主成分とする反応生成ガスを得て、これをクエンチ塔に導いてアクリル酸を水溶液として捕集し、クエンチ塔からの廃ガスは全量燃焼装置で焼却し、この廃ガスを第1反応器の入口に供給する燃焼廃ガスのリサイクル方式となっているが、この他にワンパス方式、未反応プロピレンリサイクル方式等の方式を用いることもできる。

【0028】

ワンパス方式は、第2反応器出口ガスをリサイクルしない方法であり、第1反応器にプロピレンと空気、スチームを混合して供給し、主としてアクリレインとアクリル酸に転化させ、この出口ガスを生成物と分離することなく第2反応器へ供給する方法である。このとき、第2反応器で反応させるのに必要な空気およびスチームを第1反応器出口ガスに加えて第2反応器へ供給する方法も一般的である。

【0029】

未反応プロピレンリサイクル方式は、第2反応器出口で得られたアクリル酸を含有する反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸溶液として捕集し、該捕集装置よりの未反応プロピレンを含有する廃ガスの一部を第1反応器入口ガスに供給することにより、未反応プロピレンの一部をリサイクルする方法である。

【0030】

【実施例】

実施例1

図2において、内径が4mの酸化反応器でシェル側に熱媒体の流路を変更するための邪魔板を設置した多管式熱交換型反応器を第1反応器10として用いてプロピレンの酸化反応を行った。その際、図3の通り、反応器に仕切板52付きのマンホールノズル50（サイズ：24B）を設け、このマンホールノズル50内を窒素ガスを用いて、 $5\text{ N m}^3/\text{h}$ でバージした。

【0031】

この反応器で得られたガスは、主に窒素67wt%、アクロレイン13wt%からなる混合ガスであった。

【0032】

反応を3ヶ月継続したが、反応器出口でのアクロレインの自動酸化はおこらず、安定して運転を継続することができた。

【0033】

実施例2

バージガスを窒素の代りに、図2のライン13からの廃ガス燃焼装置の廃ガスを用いたこと以外は、実施例1と同じ方法でプロピレンの酸化反応を行った。

【0034】

反応を3ヶ月間継続したが、反応器出口でのアクロレインの自動酸化はおこらず、安定して運転を継続することができた。

【0035】

比較例1

マンホールノズルから仕切板52を取り外し、且つ窒素バージを省略したこと

以外は実施例1と同じ運転をおこなった。10日後、反応器の出口温度がアクロレインの自動酸化により急に上昇しプラントを停止しなければならなかった。

【0036】

【発明の効果】

以上の通り、本発明によると、酸化反応器のマンホールノズル部分での反応ガスの局部的な滞留を防止でき、安定して反応を長期にわたり継続することができる。本発明方法によると、(メタ)アクロレインの自動酸化や(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の重合物生成を防止して安定して(メタ)アクリル酸を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

アクリル酸の製造工程図である。

【図2】

アクリル酸の製造工程図である。

【図3】

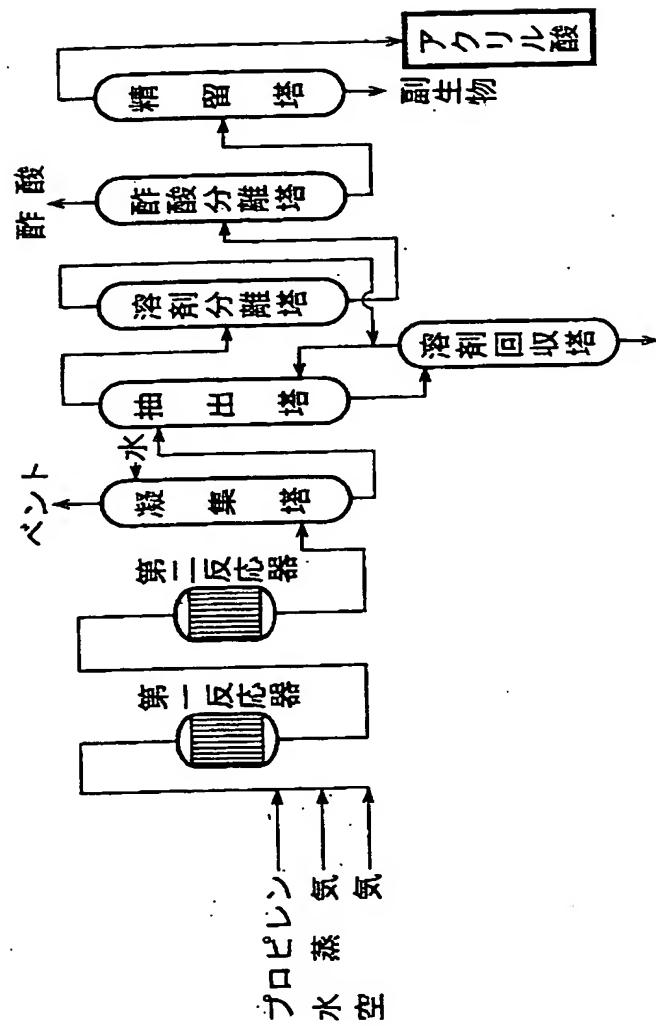
反応器のマンホールノズル付近の断面図である。

【符号の説明】

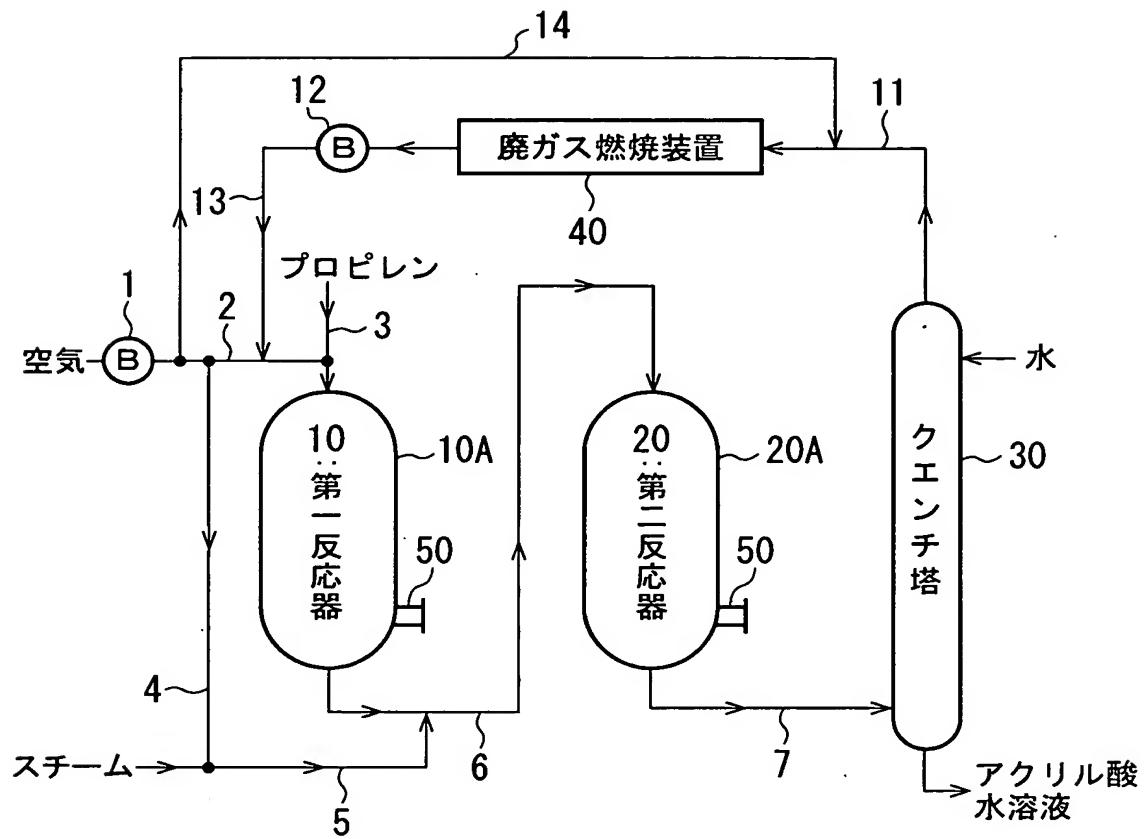
- 10 第1反応器
- 20 第2反応器
- 30 クエンチ塔
- 40 廃ガス燃焼装置
- 50 マンホールノズル
- 52 仕切板

【書類名】 図面

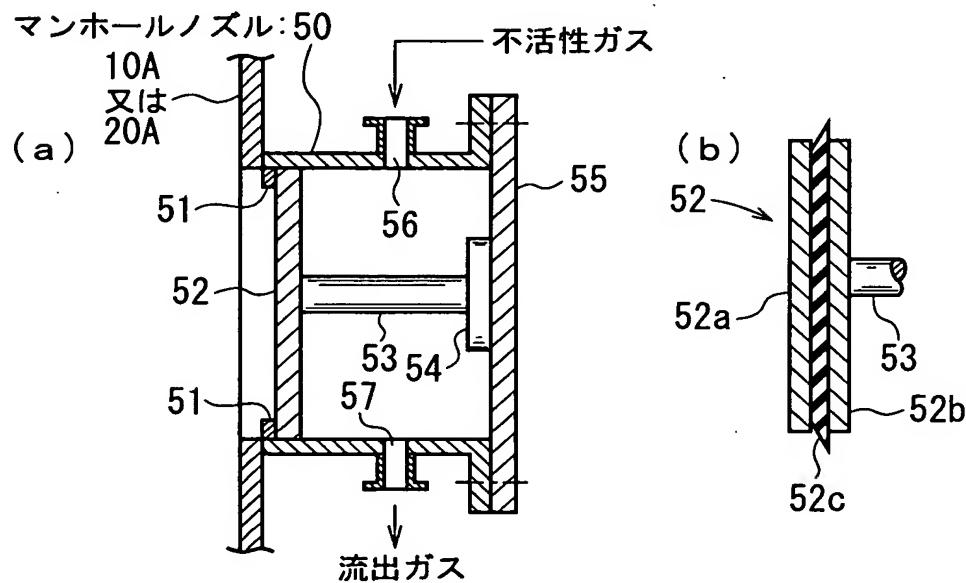
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反応器本体内での酸化反応が安定して進行する酸化反応器と、この酸化反応器を用いた（メタ）アクリル酸類の製造方法を提供することを目的とする

【解決手段】 反応器本体10Aと、該反応器本体から突設されたマンホールノズル50とを有する酸化反応器において、該マンホールノズル50内と該反応器本体10A内とを区画する仕切板52を設け、必要に応じマンホールノズル50内を不活性ガスバージする。この酸化反応器を用いて（メタ）アクリル酸類を製造する。

【選択図】 図3

出願人履歴情報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏 名 三菱化学株式会社